



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 073 945
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82107282.4

(51) Int. Cl.³: **C 07 C 7/10**
C 07 C 15/02, C 07 C 7/08

(22) Anmeldetag: 11.08.82

(30) Priorität: 05.09.81 DE 3135319

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.03.83 Patentblatt 83/11

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB IT NL

(71) Anmelder: Krupp-Koppers GmbH
Moltkestrasse 29
D-4300 Essen 1(DE)

(72) Erfinder: Preusser, Gerhard, Dr., Dipl.-Chem.
Lönsberg 24
D-4300 Essen 1(DE)

(72) Erfinder: Schulze, Martin
Krüdenscheider Weg 83
D-5604 Neviges(DE)

(72) Erfinder: Emmrich, Gerd, Dipl.-Ing.
Kamperfeld 21
D-4300 Essen 1(DE)

(72) Erfinder: Schneider, Hans-Christoph
Rosental 77
D-4320 Hattingen(DE)

(54) Verfahren zur Gewinnung reiner Aromaten.

(57) Bei diesem Verfahren werden die Aromaten aus einem Kohlenwasserstoffgemisch mit beliebig hohem Gehalt an Nichtaromaten durch Flüssig-Flüssig-Extraktion und/oder Extraktivdestillation mit N-substituierten Morpholinen als selektivem Lösungsmittel gewonnen. Hierbei ist der Extraktionsstufe eine Vor- und/oder Nachdestillation zugeordnet, die bei erhöhtem Druck bis zu 20 bar und bei Temperaturen bis zu 300° C durchgeführt wird. Der Druck wird dabei so eingestellt, dass die Vor- und/oder Nachdestillation bei höherer Temperatur betrieben werden kann als die Extraktionsstufe, so dass die in der Vor- und/oder Nachdestillation anfallenden Dämpfe zur Kolonnenbeheizung in der bei niedriger Temperatur betriebenen Extraktionsstufe genutzt werden können.

EP 0 073 945 A1

Essen, den 3. September 1981
N 4855/7 d Dr. Ha/Wi.

KRUPP-KOPPERS GMBH, Moltkestrasse 29, 4300 Essen 1

Verfahren zur Gewinnung reiner Aromaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung reiner Aromaten aus Kohlenwasserstoffgemischen, die neben diesen Aromaten einen beliebig hohen Gehalt an Nichtaromaten enthalten, durch Flüssig-Flüssig-Extraktion und/oder Extraktiv-
5 destillation mit N-substituierten Morpholinen als selektivem Lösungsmittel, wobei der Extraktionsstufe eine Vor- und/oder Nachdestillation zugeordnet ist.

Die Abtrennung von Aromaten aus Kohlenwasserstoffgemischen
10 durch Flüssig-Flüssig-Extraktion und/oder Extraktivdestillation mit N-substituierten Morpholinen mit oder ohne Wasserzusatz, als selektivem Lösungsmittel ist bereits bekannt. So werden beispielsweise in der DE-PS 15 68 940 und der DE-PS 20 40 025 zwei derartige Verfahren beschrieben, die sich in der Praxis
15 bereits im grosstechnischen Massstabe bewährt haben. Hierbei ist es vielfach üblich, insbesondere wenn die Extraktivdestillation zur Anwendung gelangt, dass das als Einsatzprodukt verwendete Kohlenwasserstoffgemisch vor dem Eintritt in die Extraktionsstufe einer Vordestillation unterworfen wird. Die Extrak-
20 tionsstufe besteht dabei normalerweise aus der oder den Extraktionskolonnen sowie der dazugehörigen Abtriebskolonne, in der das Lösungsmittel destillativ von den als Extrakt gewonnenen Aromaten abgetrennt wird. Die Vordestillation dient hierbei dazu, bestimmte Bestandteile aus dem Einsatzprodukt vor dem

./.



Eintritt in die Extraktionsstufe abzutrennen. Sofern das Einsatz-
produkt mehrere Aromaten, z.B. Benzol, Toluol und Xylole ent-
hält, muss der vom Lösungsmittel befreite Extrakt in einer der
Extraktionsstufe nachgeschalteten Destillation (Nachdestillation)
5 in die genannten Bestandteile weiterzerlegt werden.

Obwohl, wie bereits gesagt wurde, die beiden vorstehend genann-
ten Patentschriften im grosstechnischen Massstab brauchbare Ver-
fahren zur Aromatengewinnung beschreiben, ist man natürlich
10 auch auf diesem Arbeitsgebiet bestrebt, den Energieverbrauch
derartiger Verfahren noch weiter herabzusetzen. Der Erfindung
liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, das Verfahren der eingangs
erwähnten Art dahingehend zu verbessern, dass bei der Durch-
führung desselben eine deutliche Energieeinsparung erzielt werden
15 kann.

Das der Lösung dieser Aufgabe dienende Verfahren ist erfindungs-
gemäss dadurch gekennzeichnet, dass die Vor- und/oder Nach-
destillation bei erhöhtem Druck bis zu 20 bar und bei Tempera-
20 turen bis zu 300 ° C durchgeführt wird, wobei der Druck jeweils
so eingestellt wird, dass die Vor- und/oder Nachdestillation bei
höherer Temperatur betrieben werden kann als die Extraktions-
stufe und der Wärmeinhalt der dabei anfallenden Dämpfe zur Ko-
lonnenbeheizung in der bei niedriger Temperatur betriebenen
25 Extraktionsstufe genutzt wird.

Das erfindungsgemässe Verfahren sieht also einen Wärmever-
bund zwischen der Extraktionsstufe und der Vor- und/oder Nach-

./.



destillation in der Weise vor, dass die Vor- und/oder Nachdestillation unter Anwendung erhöhter Drücke auf einem Temperaturniveau betrieben wird, das eine Nutzung des Wärmeinhaltes der dabei anfallenden Dämpfe zur Beheizung der Kolonnen in der 5 Extraktionsstufe gestattet. Gegenüber einer bei Normaldruck betriebenen Vor- und/oder Nachdestillation lassen sich hierbei bezogen auf das Gesamtverfahren Energieeinsparungen erzielen, die mehr als 40 % betragen können.

10 Im Hinblick auf die Tatsache, dass es sich bei den als Einsatzprodukt für die Aromatengewinnung verwendeten Kohlenwasserstoffgemischen in der Regel um kompliziert zusammengesetzte Vielstoffgemische handelt, wird man die erfindungsgemässe Arbeitsweise auch nicht als naheliegend ansehen können. Gegen- 15 über der Normaldruckdestillation verschieben sich nämlich bei derartigen Vielstoffgemischen die Destillationsverhältnisse (Azeotrop-Bildungen, Siedepunkte usw.) bei Anwendung von erhöhten Drücken in einer Weise, die sich auf Grund von theoretischen Berechnungen nicht eindeutig vorhersagen lässt. Die glei- 20 chen Gesichtspunkte gelten selbstverständlich auch dann, wenn in einer Nachdestillation unter erhöhtem Druck gearbeitet wird und z.B. das Vielstoffgemisch Benzol, Toluol und Xylol getrennt werden soll. Es ist ausserdem davon auszugehen, dass bei einer unter erhöhtem Druck betriebenen Destillation höhere Betriebs- 25 und Anlagekosten anfallen als bei einer Normaldruckdestillation. Dies äussert sich z.B. in wesentlich höheren Rückflussverhältnissen, erhöhter Bodenzahl sowie einer aufwendigeren Kolonnenkonstruktion. Fasst man die vorstehend aufgeführten Kriterien

./.



zusammen, so spricht zunächst nichts dafür, zum Zwecke der Energieeinsparung, bei der Vor- und/oder Nachdestillation die Arbeitsweise unter normalem Druck durch eine Arbeitsweise unter erhöhtem Druck zu ersetzen. Die beim erfindungsgemässen 5 Verfahren erzielte Energieeinsparung war deshalb durchaus überraschend.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird in der Regel so durchgeführt, dass die Vordestillation unter erhöhtem Druck betrieben 10 wird, wobei die dort anfallenden Dämpfe zur Kolonnenbeheizung in der Extraktionsstufe genutzt werden, die normalerweise unter Normaldruck oder unter mässig erhöhtem Druck bis maximal 3 bar betrieben wird. In der Extraktionsstufe kann dabei, was in der Regel der Fall sein wird, eine ein- oder mehrstufige Extraktiv- 15 destillation zur Anwendung gelangen. Es kann aber auch eine Flüssig-Flüssig-Extraktion oder die Kombination von Flüssig-Flüssig-Extraktion und Extraktivdestillation eingesetzt werden. Eine andere Verfahrensvariante besteht darin, dass die der Extraktionsstufe nachgeschaltete Destillation (sogen. Nachdestilla- 20 tion), die der weiteren Auftrennung des gewonnenen Extraktes in verschiedene Aromatenfraktionen dient, unter erhöhtem Druck betrieben wird, wobei die dort anfallenden Dämpfe zur Kolonnenbeheizung in der Extraktionsstufe genutzt werden, die in der Regel wiederum unter Normaldruck oder mässig erhöhtem Druck bis 25 maximal 3 bar betrieben wird.

Die in der Vor- und/oder Nachdestillation anfallenden Dämpfe können nicht zur Beheizung der Extraktions- bzw. Extraktivdestil-

./.

lationskolonnen sowie der dazugehörigen Abtriebskolonnen genutzt werden. Ein Teil dieser Dämpfe kann auch im indirekten Wärmeaustausch zur Vorwärmung des Einsatzproduktes herangezogen werden.

5

Das in der Vor- und/oder Nachdestillation einzuhaltende Rückflussverhältnis wird dabei im Sinne der Erfindung nicht allein - wie sonst üblich - durch die zu bewältigende Trennaufgabe bestimmt.

Das Rückflussverhältnis und die Bodenzahl werden in der Vor- und/10 oder Nachdestillationskolonne vielmehr so gewählt, dass die dabei am Kopf der Kolonne anfallende Dämpfemenge für die Kolonnenbeheizung in der Extraktionsstufe sowie die gegebenenfalls erforderliche Vorwärmung des Einsatzproduktes ausreicht.

15 Als Einsatzprodukte für das erfindungsgemäße Verfahren kommen vorzugsweise Kokereibenzol-Druckraffinat, hydriertes Pyrolysebenzin, Reformatbenzin sowie andere Benzol, Toluol und Xylole enthaltende Kohlenwasserstoffgemische in Frage.

20 Wenn die Vordestillation unter erhöhtem Druck betrieben wird, können die dabei anfallenden Dämpfe unter Umständen einen höheren Gehalt an bestimmten Nichtaromaten, wie z.B. Methylcydohexan, aufweisen. Da jedoch diese Dämpfe nach ihrer Kondensation das Einsatzprodukt für die nachgeschaltete Extraktionsstufe25 darstellen, könnten sich hieraus Probleme ergeben, weil diese Nichtaromaten bei Anwendung bestimmter Lösungsmittel in der Extraktionsstufe nur sehr schwer von den Aromaten abzutrennen sind. Diese Probleme werden beim erfindungsgemäßen Ver-

./.

fahren jedoch dadurch vermieden, dass dasselbe an die Verwendung von N-substituierten Morpholinen als selektives Lösungsmittel gebunden ist. Hierbei hat sich insbesondere das N-Formylmorpholin als geeignetes Lösungsmittel erwiesen. Die vorstehend genannten Lösungsmittel können dabei mit oder ohne Wasserzusatz eingesetzt werden. Sofern ein Wasserzusatz zum Lösungsmittel vorgesehen ist, liegt dieser normalerweise zwischen 2 und 15 Gew.-% bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion und zwischen 0 und 8 Gew.-% bei der Extraktivdestillation.

10

Weitere Einzelheiten des erfindungsgemässen Verfahrens ergeben sich aus den vorliegenden Unteransprüchen sowie der nachfolgenden Verfahrenserläuterung an Hand der beiden in den Abbildungen dargestellten Fliess-Schemata.

15

Die Abbildungen zeigen hierbei folgendes :

- Fig. 1 ein Fliess-Schema für die Verfahrensverlauf, wenn die Vordestillation unter erhöhtem Druck betrieben wird und die Extraktionsstufe als Extraktivdestillation ausgebildet ist
- 20 und
- Fig. 2 ein Fliess-Schema für den Verfahrensverlauf, wenn die Extraktionsstufe als Kombination von Flüssig-Flüssig-Extraktion und Extraktivdestillation ausgebildet ist und die Nachdestillation unter erhöhtem Druck betrieben wird.
- 25

./.



Die dargestellten Fliess-Schemata zeigen nur die für die Verfahrenserläuterung unbedingt notwendigen Einrichtungen, während sonstige Nebeneinrichtungen, wie zum Beispiel Ventile und Pumpen, nicht dargestellt sind. Bei dem in Fig. 1 beschriebenen

5 Fliess-Schema wird die Vordestillationskolonne 1 unter erhöhtem Druck betrieben. Das als Einsatzprodukt dienende aromatenhaltige Kohlenwasserstoffgemisch wird über die Leitung 5 und die Wärmeaustauscher 3 und 4 in den mittleren Teil der mit Böden versehenen Vordestillationskolonne 1 eingeleitet. Am Fusse dieser

10 Kolonne befindet sich der Sumpfumlaufkocher 2, dessen Röhrensystem mit Hochdruckdampf oder über einen nicht dargestellten Ofen beheizt werden kann. Das dampfförmige Kopfprodukt der Vordestillation wird über die Leitung 6 am Kopf der Vordestillationskolonne 1 abgezogen. Im vorliegende Falle wird der Dampf-

15 strom in der Leitung 6 in zwei Teilströme aufgeteilt. Der grössere Teilstrom gelangt hierbei über die Leitung 7 in das Röhrensystem des Sumpfumlaufkochers 8, in dem die fühlbare Wärme der Dämpfe zur Beheizung der Abtriebskolonne 9 genutzt wird. Gleichzeitig wird ein Teilstrom der Dämpfe aus der Leitung 7

20 über die Leitung 10 abgezweigt und durch das Röhrensystem des Sumpfumlaufkochers 11 geleitet, der der Beheizung der Extraktivdestillationskolonne 12 dient.

Gleichzeitig gelangt ausserdem der kleinere Teilstrom der Kopf-

25 produktämpfe aus der Leitung 6 über die Leitung 13 in das Röhrensystem des indirekten Wärmeaustauschers 3, in dem die fühlbare Wärme der Dämpfe zur Vorwärmung des Einsatzproduktes genutzt wird. Die hinter dem Wärmeaustauscher 3 und

./.



den Sumpfumlaufkochern 8 und 11 anfallenden Kondensate gelangen, wie im Fliess-Schema dargestellt wird, zur Sammelleitung 14, die zum Sammelbehälter 16 führt. In diesem wird das kondensierte Kopfprodukt aus der Vordestillationskolonne 1 gesammelt. Über die Leitung 17 wird dasselbe aus dem Sammelbehälter 16 abgezogen. Die Leitung 17 führt zum Kopf der Vordestillationskolonne 1, so dass ein kleiner Teil des Kopfproduktes als Rücklauf wieder auf die Vordestillationskolonne 1 aufgegeben werden kann. Die Hauptmenge desselben wird jedoch über die
10 Leitung 18 als Einsatzprodukt in den mittleren Teil der mit Böden versehenen Extraktivdestillationskolonne 12 eingeleitet.

In der Extraktionsstufe, d.h. in der Extraktivdestillationskolonne 12 und der dazugehörigen Abtriebskolonne 9, wird bei einem Druck
15 gearbeitet, der beträchtlich unter dem Betriebsdruck der Vordestillationskolonne 1 liegt. Im übrigen wird die Extraktionsstufe nach den bekannten Prinzipien der Extraktivdestillation betrieben. Das heisst, die Nichtaromaten des Einsatzproduktes werden über die Leitung 19 über Kopf aus der Extraktivdestillationskolonne 12
20 abgezogen, während der aromatenhaltige Extrakt aus dem Sumpf dieser Kolonne über die Leitung 20 entfernt und in die Abtriebskolonne 9 eingeleitet wird. In dieser werden die als Extrakt gewonnenen Aromaten destillativ von dem ebenfalls im Extrakt enthaltenen selektiven Lösungsmittel abgetrennt. Letzteres wird
25 über die Leitung 21 aus dem Sumpf der Abtriebskolonne 9 abgezogen und am Kopf der Extraktivdestillationskolonne 12 wieder aufgegeben, während gleichzeitig die gewonnenen Aromaten die Abtriebskolonne 9 als Kopfprodukt über die Leitung 22 verlassen.

Durch die Leitung 23 kann gegebenenfalls frisches Lösungsmittel in den Lösungsmittelkreislauf eingespeist werden.

Das Sumpfprodukt aus der Vordestillationskolonne 1 wird durch 5 die Leitung 24 abgezogen und gelangt über den Wärmeaustauscher 4 in den Sammelbehälter 25, von dem aus es über die Leitung 15 seiner weiteren Verwendung zugeführt wird. Im Wärmeaustauscher 4 wird die im Sumpfprodukt enthaltene Wärme in indirekten Wärmeaustausch auf das Einsatzprodukt in der Leitung 5 übertragen. 10 tragen.

Das in dem Fliess-Schema in Fig. 2 dargestellte Verfahren gelangt vor allem dann zum Einsatz, wenn aus dem aromatenhaltigen Einsatzprodukt neben der Benzolfraktion auch eine Toluol- 15 und Xylolfraktion gewonnen werden soll. Das Einsatzprodukt wird hierbei über die Leitung 26 in den mittleren Teil des mit Böden versehenen Flüssig-Flüssig-Extraktors 27 eingeleitet. Die Lösungsmittelaufgabe erfolgt hierbei über die Leitung 28 am Kopf des Flüssig-Flüssig-Extraktors 27. Das bei der Flüssig- 20 Flüssig-Extraktion anfallende Raffinat wird über die Leitung 29 abgezogen, während der anfallende Extrakt über die Leitung 30 in den mittleren Teil der nachgeschalteten Extraktivdestillationskolonne 31 gelangt. Diese Kolonne ist ebenfalls mit Böden versehen und wird über die Leitung 32 mit dem erforderlichen Lösungsmittel versorgt. Die Lösungsmittelaufgabe erfolgt hierbei 25 auf den Oberteil der Extraktivdestillationskolonne 31. Das bei der Extraktivdestillationskolonne anfallende Kopfprodukt wird über die Leitung 33 abgezogen und als sogen. Gegenlösungsmittel

./.

in den Unterteil des Flüssig-Flüssig-Extraktors 27 eingeleitet. Der sich im Sumpf der Extraktivdestillationskolonne 31 ansammelnde Extrakt gelangt über die Leitung 34 in die Abtriebskolonne 35, in der die im Extrakt enthaltenen Aromaten destillativ vom Lösungsmittel getrennt werden. Letzteres sammelt sich im Sumpf der Abtriebskolonne 35 und wird über die Leitungen 28 und 32 seiner Wiederverwendung zugeführt. Das Kopfprodukt der Abtriebskolonne 35 enthält dagegen die Aromaten und muss einer weiteren Fraktionierung unterworfen werden.

10

Für diesen Zweck sind die nachgeschalteten Destillationskolonnen 36, 37 und 38 vorgesehen, die in diesem Falle unter höherem Druck und bei höherem Temperaturniveau betrieben werden als die Kolonnen der Extraktionsstufe, die hier aus dem Flüssig-Flüssig-Extraktor 27, der Extraktivdestillationskolonne 31 und der Abtriebskolonne 35 besteht. Hierbei wird das Kopfprodukt aus der Abtriebskolonne 35 zunächst über die Leitung 39 in den mittleren Teil der Destillationskolonne 36 eingeleitet, die für die Benzolabtrennung vorgesehen ist. Die Destillationskolonne 36 weist hierbei ebenso wie die Destillationskolonnen 37 und 38 Einbauten auf, wobei es sich um aus der Destillationstechnik bekannte Einbauten, wie z.B. Böden oder Füllkörper oder dergleichen, handeln kann. Das Benzol wird in der Destillationskolonne 36 als Kopfprodukt abdestilliert. Die Benzoldämpfe werden durch die Leitung 40 abgezogen und durch den Wärmeaustauscher 41 geleitet, der an der Abtriebskolonne 35 installiert ist. In dem Wärmeaustauscher 41 wird ein wasserhaltiger Produktstrom aus der Abtriebskolonne 35 im indirekten Wärme-

./.

austausch mit den Benzoldämpfen zwecks Erzeugung von sogen. Strippdampf erhitzt. Hierbei erfolgt gleichzeitig die Kondensation der Benzoldämpfe, so dass das Benzol als flüssiges Produkt in den Sammelbehälter 42 gelangt, aus dem es seiner weiteren
5 Verwendung zugeführt wird.

Das Sumpfprodukt aus der Destillationskolonne 36 gelangt währenddessen über die Leitung 43 in die Destillationskolonne 37, die der Toluolabtrennung dient. Das als Kopfprodukt dieser
10 Kolonne anfallende dampfförmige Toluol wird über die Leitung 44 abgezogen und durch den Sumpfumlaufkocher 45 geleitet, der ebenfalls an der Abtriebskolonne 35 installiert ist. Im Sumpfumlaufkocher 45 erfolgt dabei wiederum eine Kondensation des dampfförmigen Produktes, so dass das Toluol im flüssigen Zustande
15 in den Sammelbehälter 46 gelangt. Über die Bypass-Leitung 47 kann gegebenenfalls ein Teil der Toluoldämpfe aus der Leitung 44 abgezweigt und zur Beheizung des Sumpfumlaufkochers 48 der Destillationskolonne 36 herangezogen werden. Die Bypass-Leitung 47 mündet dabei vor dem Sammelbehälter 46 wieder in die
20 Leitung 44.

Das Sumpfprodukt aus der Destillationskolonne 37 wird schließlich über die Leitung 49 in die letzte Destillationskolonne 38 eingeleitet, die der Xylolabtrennung dient. Die Xylole werden hierbei als Kopfprodukt abdestilliert und die xylolhaltigen Dämpfe gelangen durch die Leitung 50 in den Sumpfumlaufkocher 51 der Extraktivdestillationskolonne 31. In diesem erfolgt wiederum die vollständige Kondensation der Dämpfe, so dass die Xylole schliess-

./.

lich im flüssigen Zustande in den Sammelbehälter 52 gelangen, von wo aus sie der weiteren Verarbeitung (Auftrennung) zugeführt werden können. Das Sumpfprodukt der Destillationskolonne 38 wird schliesslich durch die Leitung 53 abgezogen und enthält noch Spuren von C_9 -Aromaten.

Die nachfolgenden Verfahrensbeispiele sollen die Wirksamkeit der erfindungsgemässen Arbeitsweise unter Beweis stellen.

- 10 Beispiel 1 : Dieses Beispiel betrifft die Gewinnung von Reinbenzol aus einem druckraffinierten Kokereirohbenzol, wobei das Einsatzprodukt gemäss dem Fliess-Schema in Fig. 1 zunächst einer Vordestillation unterworfen wird und das dabei anfallende Kopfprodukt in einer Extraktivdestillation mit N-Formylmorpholin als selektives Lösungsmittel weiterbehandelt wird.

Das Einsatzprodukt hat hierbei folgende Zusammensetzung :

	C 5 - KW	0,04 Gew.-%	
	C 6 - KW	0,78 "	"
20	Methylcyclopentan	0,20 "	"
	iso C 7 - KW	0,12 "	"
	Cyclohexan	0,35 "	"
	nC 7 + Dimethylcyclopentan	0,16 "	"
	Methylcyclohexan	0,25 "	"
25	Benzol	75,30 "	"
	Paraffinisch C 8 - KW	0,07 "	"
	Dimethylcyclohexan	0,48 "	"
	Toluol	20,05 "	"
	C 8 - Aromaten	2,20 "	"

./.

Im Teil A des Versuches wird nach dem Stande der Technik gearbeitet. Das heisst, das Einsatzprodukt wird einer Vordestillation bei normalem Druck (Druck am Kolonnenkopf maximal 1,1 bar) unterworfen, wobei das anfallende Kopfprodukt in die nachgeschaltete Extraktivdestillationskolonne eingeleitet wird, die mit einem Druck von 2 bar betrieben wird. Ein Wärmeverbund im Sinne der vorliegenden Erfindung findet in diesem Falle zwischen der Vordestillation und der Extraktivstufe nicht statt. Das als Kopfprodukt der Abtriebskolonne gewonnene Reinbenzol enthält 100 ppm Toluol und 350 ppm Nichtaromaten als Verunreinigungen. Die Benzolausbeute beträgt hierbei 99,8 %. Der Gesamtwärmebedarf des Verfahrens beträgt hierbei :

	Vordestillation :	1 440 kJ/kg Benzol
15	Extraktionsstufe :	920 kJ/kg Benzol
	= Gesamtwärmebedarf :	<u>2 360 kJ/kg Benzol</u>

In Teil B des Versuches wurde dagegen bei gleichem Einsatzprodukt die Vordestillation unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

	Druck am Kolonnenkopf :	17 bar
20	Kopftemperatur :	209 ° C
	Sumpftemperatur :	281 ° C
	Rückflussverhältnis :	1 : 3,2

Die Arbeitsbedingungen in der Extraktionsstufe (Extraktivdestillation + Abtrieb) wurde gegenüber Teil A nur insofern geringfügig verändert, dass wegen des höheren Methylcyclohexangehaltes

./.

des Kopfproduktes der Vordestillation der Anteil des in der Extraktivdestillation verwendeten Lösungsmittels geringfügig erhöht wurde. Reinheit und Ausbeute des gewonnenen Benzols entsprechend dabei praktisch den Ergebnissen in Teil A. Erfindungsge-
5 mäss werden jedoch die Kopfproduktdämpfe der Vordestillation zur Kolonnenbeheizung in der Extraktionsstufe herangezogen, wobei sich für den Wärmebedarf des Verfahrens folgende Situation ergibt :

10	Vordestillation :	1 270 kJ/kg Benzol
	Extraktionsstufe	1 230 kJ/kg Benzol

Im Vergleich zur Vordestillation bei Normaldruck (Teil A) ist der Wärmebedarf der Vordestillation bei erhöhtem Druck (Teil B)
15 trotz eines etwas höheren Rückflussverhältnisses niedriger, weil bei dem angewandten Druck die Verdampfungswärme um ca. 30 % niedriger ist. Bei der erfindungsgemässen Arbeitsweise ist es ausserdem nicht erforderlich, den Wärmebedarf der Extraktionsstufe in Form gesonderter Energie (vorzugsweise Dampf) aufzu-
20 bringen. Dieser Wärmebedarf wird vielmehr vollständig durch den Wärmeinhalt der Kopfproduktdämpfe der Vordestillation gedeckt. Die Kopfproduktdampftemperatur von 209 ° C ist hierbei völlig ausreichend. Tatsächlich sind normalerweise für die Be-
heizung der Extraktionsstufe nur 80 - 90 % der Kopfprodukt-
25 dampfmenge erforderlich, so dass der Rest für die Vorwärmung des Einsatzproduktes genutzt werden kann. Der Gesamtwärmebedarf für Teil B ist deshalb insgesamt nur mit 1 270 kJ/kg Benzol anzusetzen.

./.

Ein Vergleich von Teil A mit Teil B ergibt deshalb, dass für Teil B nur

$$\frac{1\,270 \cdot 100}{2\,360} = 54\%$$

5 des Wärmebedarfes von Teil A erforderlich sind. Die erzielte Energieeinsparung beträgt somit 46 %.

Beispiel 2: Dieses Beispiel betrifft die Gewinnung von Reinbenzol aus einem vollhydrierten Pyrolysebenzin. Das Einsatzprodukt
10 hat dabei folgende Zusammensetzung:

	C 5 - KW	0,06 Gew. - %	
	C 6 - KW	1,23 " "	
	Methylcyclopentan	4,73 " "	
15	iso C 7 - KW	1,97 " "	
	Cyclohexan	2,05 " "	
	n C 7 + Dimethylcyclopentan	2,59 " "	
	Methylcyclohexan	1,05 " "	
	Benzol	60,20 " "	
20	Paraffinische C 8 - KW	0,99 " "	
	Dimethylcyclohexan	0,96 " "	
	Toluol	23,97 " "	
	C 8 - Aromaten	0,20 " "	

25 Die Versuchsdurchführung entspricht hierbei prinzipiell der im Beispiel 1 gewählten Arbeitsweise.

Für Teil A (Vordestillation unter Normaldruck) ergibt sich hierbei folgender Wärmebedarf :

	Vordestillation :	1 290 kJ/kg Benzol
5	Extraktionsstufe :	<u>1 000 kJ/kg Benzol</u>
	= Gesamtwärmebedarf :	2 290 kJ/kg Benzol

Das gewonnene Reinbenzol enthält dabei noch 100 ppm Toluol und 400 ppm Nichtaromaten als Verunreinigungen.

10

In Teil B wird die Vordestillation dagegen unter folgenden Bedingungen durchgeführt :

	Druck am Kolonnenkopf :	17 bar
15	Kopftemperatur :	209 ° C
	Sumpftemperatur :	252 ° C
	Rückflussverhältnis :	1 : 3,6

Für den Wärmebedarf ergeben sich dabei folgende Werte :

20

	Vordestillation :	1 420 kJ/kg Benzol
	Extraktionsstufe :	1 290 kJ/kg Benzol

Da jedoch auch hier der Wärmebedarf der Extraktionsstufe vollständig durch den Wärmeinhalt der Kopfproduktdämpfe der Vordestillation gedeckt wird, ergibt sich für den Wärmebedarf von Teil B gegenüber Teil A folgende Rechnung :

./.

$$\frac{1\,420 - 100}{2\,290} = 62\%.$$

Die erzielte Energieeinsparung beträgt somit 38 %.

- 5 Beispiel 3 : Während in den Beispielen 1 und 2 das in Fig. 1 dargestellte Fliess-Schema zur Anwendung gelangt, betrifft dieses Beispiel die Aufarbeitung eines sogen. Reformatbenzins, wobei das Fliess-Schema gemäss Fig. 2 eingesetzt wird. Das Einsatzprodukt hat hierbei folgende Zusammensetzung :

10

Benzol	7 Gew.-%
Toluol	26 " "
C ₈ - Aromaten (Xylole)	28 " "
Nichtaromaten	39 " "
15 C ₉ - Aromaten	Spuren

- In der Extraktionsstufe, die aus einer Flüssig-Flüssig-Extraktion, der Extraktivdestillation sowie der Abtriebskolonne besteht, wird aus dem Einsatzprodukt zunächst unter Verwendung von
- 20 N-Formylmorpholin als selektivem Lösungsmittel das von den Nichtaromaten befreite Aromatengemisch gewonnen. Anschliessend wird dieses Aromatengemisch in den nachgeschalteten Destillationskolonnen (Nachdestillation) in seine Bestandteile aufgetrennt. Bezüglich weiterer Einzelheiten wird auf die Verfahrensbeschreibung
- 25 zu Fig. 2 verwiesen. Der Flüssig-Flüssig-Extraktor 27 wird dabei bei einem Druck von 1 bar, die Extraktivdestillationskolonne 31 bei einem Druck von 1,5 bar und die Abtriebskolonne (35) bei einem Druck von 1,5 bar betrieben. Als selektives Lösungsmittel gelangt

./.

wiederum N-Formylmorpholin zur Anwendung.

In Teil A des Versuchs, der wiederum die Arbeitsweise nach dem Stande der Technik betrifft, wird die Nachdestillation in den Destillationskolonnen 36, 37 und 38 unter Normaldruck bzw. nur geringfügig erhöhtem Druck betrieben, wobei sowohl für die Extraktionsstufe als auch für die Nachdestillation eine gesonderte Beheizung jeder Kolonne erforderlich ist. Für den Wärmebedarf ergibt sich in diesem Falle folgende Rechnung :

10

Extraktionsstufe :	1 821 kJ/kg Aromaten
Nachdestillation :	<u>1 332 kJ/kg Aromaten</u>
= Gesamtwärmebedarf :	3 153 kJ/kg Aromaten

15 Im Teil B des Versuches wird dagegen die Nachdestillation unter erhöhtem Druck durchgeführt, wobei in den einzelnen Destillationskolonnen folgende Bedingungen eingehalten werden :

	Destillationskolonne :		
	36	37	38
20 Druck am Kolonnenkopf in bar	3,5	6	3
Kopftemperatur °C	127	187	187
Rückflussverhältnis	1 : 2,5	1 : 7	1 : 8

25 Die in den Destillationskolonnen 36, 37 und 38 anfallenden Kopfprodukt-dämpfe werden gemäss der Verfahrensbeschreibung zu Fig. 2 zur Kolonnenbeheizung in der Extraktionsstufe genutzt und

./.

decken deren Wärmebedarf vollständig. Bei der erfindungs-
gemässen Arbeitsweise ist deshalb nur der Wärmebedarf der Nach-
destillation zu berücksichtigen. Dieser liegt bei 2 160 kg J/kg
Aromaten. Bei gleicher Ausbeute und gleicher Reinheit der
5 gewonnenen Aromaten ergibt sich daher für den Wärmebedarf
von Teil B gegenüber Teil A folgende Rechnung :

$$\frac{2\,160 \cdot 100}{3\,153} = 68,5 \%$$

10

Die Energieeinsparung beträgt somit 31,5 % .

Die vorliegenden Beispiele belegen die Wirksamkeit des erfin-
dungsgemässen Verfahrens und zeigen, dass damit bei gleicher
15 Reinheit und Ausbeute der gewonnenen Aromaten ganz beträcht-
liche Energieeinsparungen erzielt werden können.

Patentansprüche :

1. Verfahren zur Gewinnung reiner Aromaten aus Kohlen-
wasserstoffgemischen, die neben diesen Aromaten einen
beliebig hohen Gehalt an Nichtaromaten enthalten, durch
Flüssig-Flüssig-Extraktion und/oder Extraktivdestillation
mit N-substituierten Morpholinen als selektivem Lösungs-
mittel, wobei der Extraktionsstufe eine Vor- und/oder
nachdestillation zugeordnet ist, dadurch gekennzeichnet,
dass die Vor- und/oder Nachdestillation bei erhöhtem
Druck bis zu 20 bar und bei Temperaturen bis zu 300 ° C
durchgeführt wird, wobei der Druck jeweils so eingestellt
wird, dass die Vor- und/oder Nachdestillation bei höherer
Temperatur betrieben werden kann als die Extraktionsstufe
und der Wärmeinhalt der dabei anfallenden Dämpfe zur Ko-
lonnenbeheizung in der bei niedriger Temperatur betriebe-
nen Extraktionsstufe genutzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
die Vordestillation unter erhöhtem Druck und erhöhter Tem-
peratur betrieben wird, wobei die dabei anfallenden Dämpfe
unter vollständiger Kondensation zur Kolonnenbeheizung in der
Extraktionsstufe genutzt werden und das dabei anfallende Kon-
densat als Einsatzprodukt in die Extraktionsstufe eingeleitet
wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Nachdestillation unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur betrieben wird, wobei die Dämpfe der einzelnen Fraktionen, insbesondere die Dämpfe der Kopfproduktfraktionen, unter vollständiger Kondensation zur Kolonnenbeheizung in der Extraktionsstufe genutzt und die dabei anfallenden Kondensatfraktionen getrennt voneinander gehalten und abgezogen werden.
- 10 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil der bei der Vor- und/oder Nachdestillation anfallenden Dämpfe zur Vorwärmung des Einsatzproduktes genutzt wird.
- 15 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass für die Vor- und/oder Nachdestillation das Rückflussverhältnis und die Bodenzahl der Kolonne so gewählt werden, dass die dabei am Kopf der Kolonne anfallende Dämpfemenge für die Kolonnenbeheizung in der Extraktionsstufe sowie die gegebenenfalls erforderliche Vorwärmung des Einsatzproduktes ausreicht.
- 20 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Extraktionsstufe vorzugsweise unter einem Druck von 1 bis 3 bar betrieben wird.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass in der Extraktionsstufe vorzugsweise N-Formylmorpholin als selektives Lösungsmittel verwendet wird.
- 30

0073945
1/2

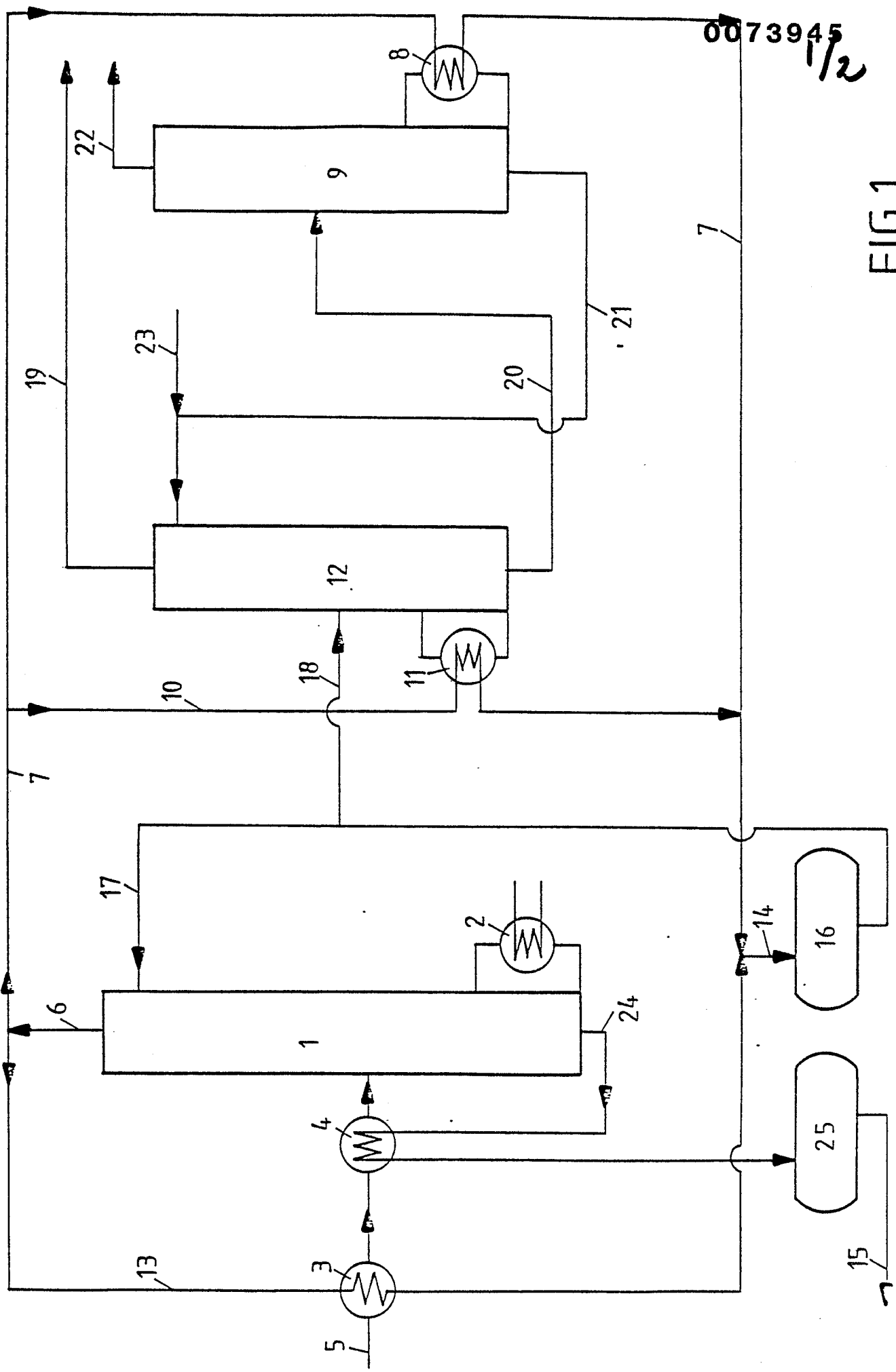
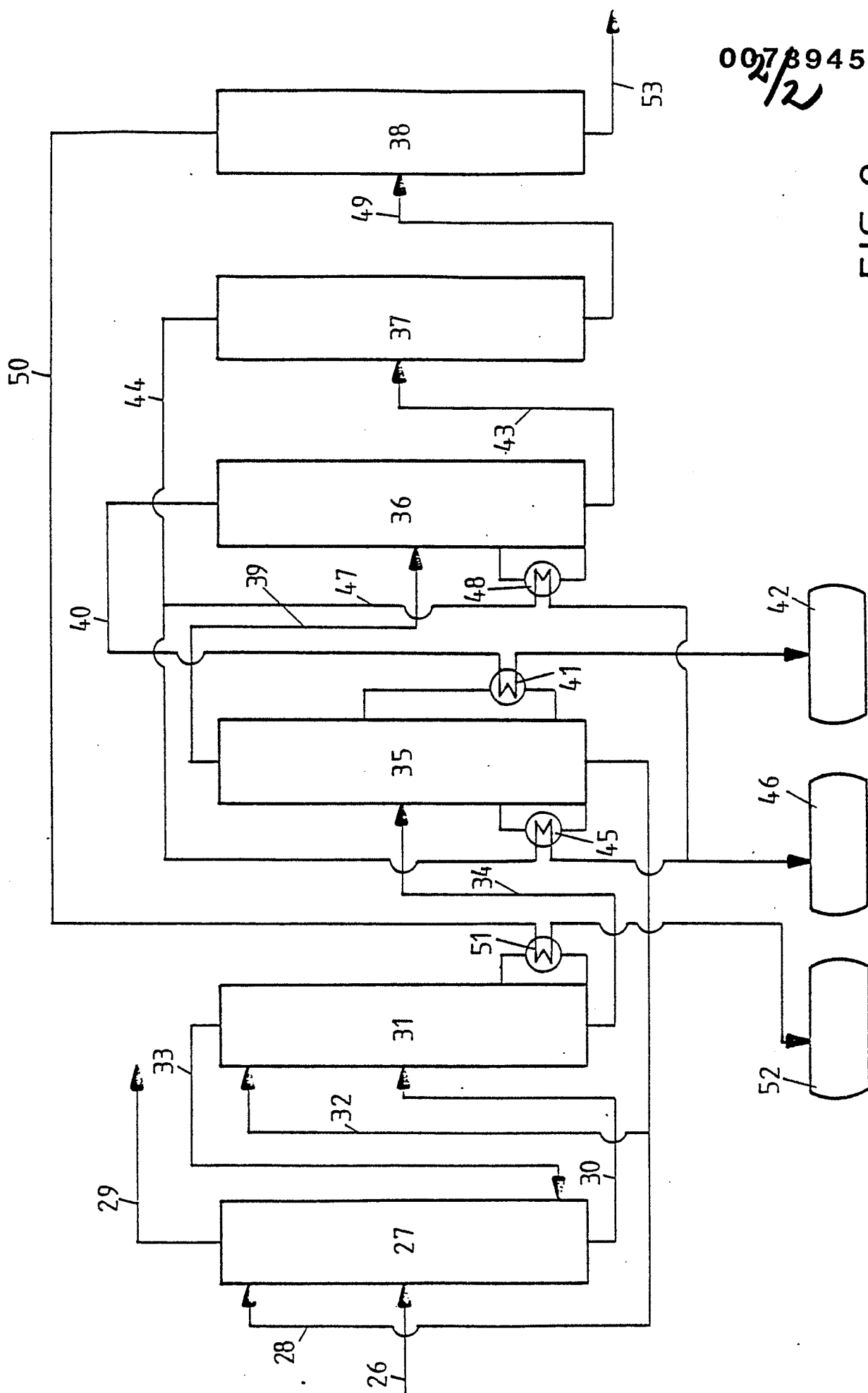


FIG.1

FIG. 2





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0073945

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 82107282.4
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
Y	US - A - 3 639 497 (MARTEL et al.) * Beispiel I; Fig. *	1,3,6	C 07 C 7/10 C 07 C 15/02 C 07 C 7/08
Y	AT - B - 308 716 (HEINRICH KOPPERS) * Ansprüche 1,4 *	1,7	
D,Y	& DE-A-2 040 025 -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			C 07 C 7/00 C 07 C 15/00
X Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 29-11-1982	Prüfer KÖRBER
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			